

1/9/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Me-4532

003917964 WPI Acc No: 84-063508/11

XRAM Acc No: C84-027072

Long-acting pesticide adducts prep'd. by reaction of active hydrogen cpds. with polyether isocyanate(s)

Index Terms: LONG ACT PEST ADDUCT; PREPARATION REACT ACTIVE HYDROGEN COMPOUND POLY ETHER ISOCYANATE

Patent Assignee: (FARB) BAYER AG

Author (Inventor): RICHTER R; REINECKE P; MULLER H P; BONSE G; BRANDES W

Number of Patents: 002

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
DE 3232917	A	840308	8411 (Basic)
ZA 8306525	A	840316	8429

Priority Data (CC No Date): DE 3232917 (820904); DE 3238358 (821015)

Applications (CC, No, Date): ZA 836525 (830902)

Abstract (Basic): DE 3232917

Prodn. of new active substances from active substances with at least one amine, hydrazine or guanidine NH residue or at least one alcoholic or phenolic OH or SH residue or at least one primary or secondary amide residue or a urea residue with at least one free NH gp., the starting active substances are linked with a polyether isocyanate.

Suitable starting active substances include e.g. N-(N-(6-aminophenyl)-thiocarbamoyl)cartamic acid methyl ester; 4-amino-6-t-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one; 3-amino-1,2,4-triazole; 1,1-bis-(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol; 6-t-butyl-2,4-dinitrophenol; O,O-dimethyl-S-(methylaminocarbonyl methylene)-dithiophosphate; and 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea.

Suitable polyether isocyanates are cpds. of formula (I) (where A is H or CH₃; n is 1-101; and B is R or R-NCO, R being 1-4C alkyl).

Prodn. of pesticides with prolonged duration of action due to the accurately defined, pH-dependent hydrolysis of linkage with the polyether residue. @ (21pp Dwg. No. 0/0)@

File Segment: CPI

Derwent Class: C03

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

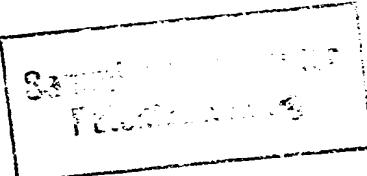
(11) DE 32 32 917 A 1

(51) Int. Cl. 3:

C 08 G 65/32

C 08 G 65/48
C 07 C 127/24
A 01 N 47/18
A 01 N 61/00
A 01 N 25/00
C 07 D 235/30
C 07 D 253/06
C 07 D 277/82
C 07 D 249/08

(21) Aktenzeichen: P 32 32 917.2
(22) Anmeldetag: 4. 9. 82
(43) Offenlegungstag: 8. 3. 84



(1) Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Richter, Roland, Dr., 5000 Köln, DE; Reinecke, Paul, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Müller, Hanns Peter, Dr., 5068 Odenthal, DE; Bonse, Gerhard, Dr., 5000 Köln, DE; Brandes, Wilhelm, Dipl.-Landw. Dr., 5653 Leichlingen, DE



(54) Pflanzenschutzmittel mit verlängerter Wirkdauer, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung neuer Wirkstoffe aus Wirkstoffen mit mindestens einem aminischen, hydrazinischen oder guanidinischen NH-Rest oder mindestens einem alkoholischen oder phenolischen OH- oder SH-Rest oder mindestens einem primären oder sekundären Amidrest oder einem Harnstoffrest mit mindestens einer freien NH-Gruppe, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt werden, indem man einen Wirkstoff über eine der zuvor erwähnten Gruppen mit einem erfindungsgemäßen Polyether-isocyanat verknüpft. (32 32 917)

DE 32 32 917 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung neuer Wirkstoffe aus Wirkstoffen mit mindestens einem aminischen, hydrazinischen oder guanidinischen NH-Rest oder mindestens einem alkoholischen oder phenolischen OH- oder SH-Rest oder mindestens einem primären oder sekundären Amidrest oder einem Harnstoffrest mit mindestens einer freien NH-Gruppe, dadurch gekennzeichnet, daß sie hergestellt werden, indem man einen Wirkstoff über eine der zuvor erwähnten Gruppen mit einem erfindungsgemäßen Polyetherisocyanat verknüpft.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Rt/Büt
(Ia)

Pflanzenschutzmittel mit verlängerter Wirkdauer, Verfahren
zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffe mit verlängerter Wirkdauer, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Pflanzenschutzmittel mit verlängerter Wirkdauer, d. h. mit verzögerter Wirkstofffreisetzung (Slow-Release-Verhalten), sind z. B. Verbindungen in denen ein Wirkstoffmolekül chemisch an einen polymeren Träger gebunden ist und die unter Gebrauchsbedingungen die aktive Wirkstoffkomponente durch Hydrolyse oder Depolymerisation aus dem polymeren Wirkstoff zurückbilden.

Bekannte Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind zum Beispiel die direkte Anbindung eines Pestizids an ein natürliches Polymer wie Lignin (Canad. P. 863 310) oder die Verknüpfung eines, eine reaktive Gruppe enthaltenden, Wirkstoffs (z. B. Isocyanat-Gruppe) mit einem geeigneten polymeren Träger wie Polyvinylalkohol (US-Pt. 4 267 281) oder mit einem polymerisierbaren Monomer wie Acrylsäure (US-Pt. 4 225 693) oder mit einem Glycidylgruppen aufweisenden Copolymerisat (DOS 2 819 340). Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß entweder der Wirkstoff zur Funktionalisierung chemisch umgewandelt werden muß, z. B. durch Überführung einer Amingruppe

in eine Isocyanatgruppe, was mit Verlust an teurer Wirksubstanz verbunden ist oder ausschließlich nur Wirkstoffe, die eine Hydroxylgruppe enthalten, derivatisiert werden können oder bei nachfolgender Polymerisation neben der Hydrolyse zusätzliche Faktoren wie Depolymerisationsgeschwindigkeit und Diffusion die Freisetzung des im Polymer eingebetteten Wirkmoleküls beeinflussen, was die Anwendung wegen der schlechten Reproduzierbarkeit erheblich einschränkt.

Es wurde nun gefunden, daß die Wirkdauer von Pflanzenschutzmitteln mit mindestens einem aminischen, hydrazinischen oder guanidinischen NH-Rest oder mindestens einem alkoholischen oder phenolischen OH- oder SH-Rest oder mindestens einem primären oder sekundären Amid-Rest oder einem Harnstoff-Rest mit mindestens einer freien NH-Gruppe verlängert werden kann, indem man den Wirkstoff an den genannten Gruppen mit einem Polyetherisocyanat verknüpft.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit neue Wirkstoffe mit verlängerter Wirkdauer, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie hergestellt werden, indem man einen Wirkstoff über eine der zuvor erwähnten Gruppen mit einem erfindungsgemäßen Polyetherisocyanat verknüpft.

Es ist bekannt, Wirkstoffe, die ein Zerewitinow-aktives Wasserstoffatom besitzen, über ein Koppelglied, welches zwei, gegenüber Zerewitinow-aktiven Wasserstoffatomen, reaktive Gruppen besitzt, mit einem OH- oder NH-mono-funktionellen Polyether zu verknüpfen; vgl. DOS 2 901 060, DOS 2 910 356 und DOS 2 912 289. Dieses Verfahren dient jedoch lediglich dazu, die Löslichkeit von biologisch aktiven Wirkstoffen in Wasser und niederen aliphatischen Alkoholen zu verbessern. Im übrigen geht man davon aus, daß die Wirkstoffe, trotz einer das Molekulargewicht veränderten Modifizierung, ihre Wirkung voll erhalten, ja sogar eine zusätzliche systemische Wirkung erlangen, da angenommen wird, daß der zur Löslichmachung dienende

Polyetherteil erst im Organismus des Tieres oder im Saftstrom der Pflanze wieder abgespalten wird. Eine Verlängerung der Wirkdauer von Pflanzenschutzmitteln wird nicht erwähnt. Vielmehr bringt z. B. die Derivatisierung eines Wirkstoffs, dessen Zerewitinow-aktives Wasserstoffatom aus einer Carbamat-Struktur stammt, nach einem der oben genannten Verfahren eine Verkürzung der Wirkungsdauer, da bei der Hydrolyse nicht mehr der Wirkstoff selbst sondern inaktive Fragmente zurückgespalten werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen dagegen eine gegenüber den Ausgangswirkstoffen verlängerte Wirkdauer, da sie an ihrer Verknüpfungsstelle mit einer genau definierten, pH-abhängigen Hydrolysegeschwindigkeit die aktive Wirkstoffkomponente unabhängig von der Art und Größe des Polyether-Restes zurückbilden (Sollbruchstelle), wobei keine Effekte wie Diffusion durch die Polymermatrix oder Depolymerisationsgeschwindigkeit die Freisetzungsgeschwindigkeit beeinflussen, insbesondere wenn man die erfindungsgemäßen niedermolekularen Polyetherisocyanate einsetzt. Infolge der Vielfalt der funktionellen Gruppen, die sich für den erfindungsgemäßen Verknüpfungstyp eignen, können somit zahlreiche Pflanzenschutzmittel in neue Wirkstoffe mit integralem Wirkungsspektrum überführt werden, wodurch sich in vielen Fällen eine mehrfache Aufbringung ein und desselben Wirkstoffs erübrigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit eine große Bereicherung für die Technik dar.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Pflanzenschutzmittel seien genannt:

- a) Wirkstoffe, die eine oder mehrere aminische Gruppen enthalten, die mindestens einen freien NH-Rest aufweisen,
- b) Wirkstoffe, die eine oder mehrere Hydrazingruppen enthalten, die mindestens einen freien NH-Rest aufweisen.
- c) Wirkstoffe, die eine oder mehrere Guanidingruppen enthalten, die mindestens einen freien NH-Rest aufweisen,
- d) Wirkstoffe, die eine oder mehrere alkoholische Hydroxyl- oder Mercapto-Gruppen enthalten,
- e) Wirkstoffe, die eine oder mehrere phenolische Hydroxyl- oder Mercapto-Gruppen enthalten,
- f) Wirkstoffe, die eine oder mehrere Carbonsäureamid-Gruppen enthalten, die mindestens einen freien NH-Rest aufweisen und
- g) Wirkstoffe, die einen oder mehrere Harnstoff-Gruppen enthalten, die mindestens einen freien NH-Rest aufweisen.

Im einzelnen seien bevorzugt genannt:

Aus Gruppe a):

Wirkstoffe die eine freie primäre oder sekundäre Amino-Gruppe beinhalten, wie Alkylamine, Arylamine z. B. N-(N'-6-Aminophenyl-thiocarbamoyl)-carbaminsäuremethyl-ester Aminocarbonsäuren, Aminalkohole, Aminozucker sowie Nucleoside mit freier NH-Valenz; weiterhin Heterocyclen mit freien Aminogruppen wie 2-Aminopyridine, 2-Amino-1,3,4-thiadiazole, 6-Aminouracile, 5-Amino-pyridazin-3-one z. B. 5-Amino-4-chlor- bzw. brom-2-phenyl-pyridazin-3-one oder 4-Chlor-5-methylamino-2-(4-trifluormethylphenyl)-pyridazin-3-on;

weiterhin Wirkstoffe, die eine aminische NH-Gruppe als Teil eines Heterocyclus enthalten wie Pyrrole, Carbazole, Indole, Imidazole, Benzimidazole z. B. 2-(2-Furyl)-benzimidazol, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Thiadiazole, 1,2,4-Triazole, Oxadiazole, Thiadiazole, Pyridine, Piperidine, Chinoline, Isochinoline, Piperazine, Pyrimidine, Pteridine, Purine, Xanthine, Guanine, Thiadiazine und Oxadiazine.

Aus Gruppe b):

Wirkstoffe aus der Reihe der 4-Amino-1,2,4-triazine wie z. B. 4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on und 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on oder Maleinsäurehydrazid und 3-Methyl-4-(2-chlorphenylhydrazono)-1,2-oxazolon-(5); weiterhin Pyridazine, Tetrazole und Pyrazole wie z. B. 0,0-Diethyl-0-(3-methyl-5-pyrazolyl)-thionophosphorsäureester.

Aus Gruppe c):

Wirkstoffe wie z. B. 3-Amino-1,2,4-triazol, 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4-ethylamino-6-(1-cyano-isopropylamino)-1,3,5-triazin, 6-(2-Chloranilino)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin und 2-Benzimidazolcarbaminsäuremethylester sowie 4- bzw. 5-Methylbenzimidazolcarbaminsäuremethylester.

Aus Gruppe d):

Wirkstoffe aus der Reihe der Diphenylcarbinole wie z. B. 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethanol und 2,2-Bis-(4-chlorphenyl)-2-hydroxy-essigsäure-isopropylester, Hydroxy-Gruppen enthaltende Phosphonsäureester wie z. B. 0,0-Dimethyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-phosphonsäureester oder 3,3-Dimethyl-2-hydroxy-1-(4'-phenyl-phenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan oder

9-(Carbomethoxy)-2-chlor-9-hydroxy-fluoren und
4-Hydroxy-3-(1,2,3,4-tetrahydro-naphth-1-yl)-2H-
chromenon.

Aus Gruppe e):

Wirkstoffe wie z. B. 6-tert.-Butyl-2,4-dinitrophenol
oder Heteroaromaten, die Hydroxy-Gruppen tragen wie
z. B. 3-Hydroxy-5-methyl-1,2-oxazol, 5-Butyl-2-(di-
methylamino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin oder 5-Butyl-
2-(ethylamino)-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin.

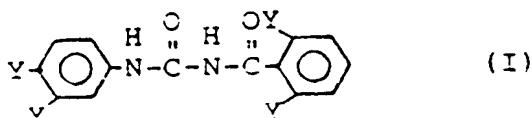
Aus Gruppe f):

Wirkstoffe aus der Reihe der Phosphorsäureester wie
z. B. O,O-Dimethyl-S-(methylaminocarbonyl-methylen)-di-
thiophosphorsäureester und O,O-Dimethyl-S-(methyl-
aminocarbonyl-methylen)-thiophosphorsäureester oder
das Phosphorsäureamid O,S-Dimethyl-thionophosphor-
säureamid. Weiterhin N-Phenylbenzamidderivate, insbe-
sondere halogensubstituierte Typen sowie Heterocyclen,
bei denen die Amid-Struktur ein Teil des Heterocyclus
ist wie z. B. Chinazolin-4-one oder 2-Thiono-4-oxo-
1,3-thiazolidin.

Aus Gruppe g):

Wirkstoffe aus der Reihe der 3-Aryl-1,1-dimethylharn-
stoffe wie z. B. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethyl-
harnstoff oder Harnstoffe die einen Heterocyclus als
Substituent enthalten wie z. B. 1-Isobutylaminocarbonyl-
2-imidazolidinon, 1,3-Dimethyl-1-(5-tert.-butyl-1,3,4-
thiadiazol-2-yl)-harnstoff, 1,3-Dimethyl-1-(5-trifluor-
methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff und 1-(Benzo-
1,3-thiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff weiterhin
Wirkstoffe, deren Harnstoff-Struktur vollständig als

Teil des Heterocyclus vorliegt wie z. B. 4-Trichlor-methylmercapto-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin, 3-(2-Butyl)-5-brom-6-methyl-uracil oder 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil sowie Acylharnstoffe der allgemeinen Formel (I),



worin Y = Wasserstoff, Halogen und Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit 1 - 4 C-Atomen bedeutet.

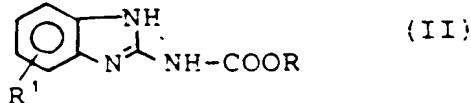
Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Wirkstoffe seien besonders genannt:

Die Herbizide: 4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, 1-(Benzo-1,3-thiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff und 1,3-Dimethyl-1-(5-ethylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-harnstoff;

die Insektizide: O,O-Dimethyl-(1-hydroxy-2,2,2-trichlorethyl)-phosphonsäureester und O,S-Dimethyl-thionophosphorsäureamid und

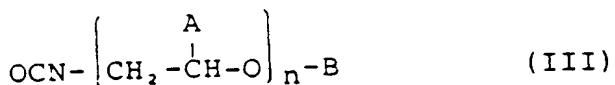
die Fungizide: 2-(2-Furyl)-benzimidazol, 6-(2-Chlor-anilino)-2,4-dichlor-1,3,5-triazin, 3,3-Dimethyl-2-hydroxy-1-(4'-phenyl-phenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan und 2-Benzimidazolcarbaminsäuremethylester.

Ganz besonders zu erwähnen sind die fungiziden Wirkstoffe aus der Reihe der 2-Benzimidazol-carbaminsäure-alkylester der allgemeinen Formel (II),



worin R ein Alkylrest mit 1-4 C-Atomen und R' ein Alkylrest mit 1 - 6 C-Atomen oder Wasserstoff bedeutet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyetherisocyanate besitzen die allgemeine Formel (III)



in welcher

A für Wasserstoff oder Methyl,

n für ganze Zahlen zwischen 1 und 101 und

B für R oder R-NCO steht, wobei R ein Alkylrest mit 1 - 4 C-Atomen bedeutet.

Die Herstellung der Polyetherisocyanate ist bekannt.

Man erhält sie z. B. durch Phosgenierung von entsprechenden Polyethern mit Amino-Endgruppen wie in US-P. 3 370 077 und in US-P. 4 313 764 beschrieben oder durch Umlösung, indem man Polyetheramine mit niedermolekularen Alkylisocyanaten zu Harnstoffen umsetzt und diese dann zu Polyetherisocyanaten unter Alkylamin-Abspaltung zersetzt.

Bevorzugte Verwendung finden monofunktionelle Polyetherisocyanate der allgemeinen Formel (III), in denen n = 2 - 7, A = Wasserstoff und B = R ist. Diese bevorzugten erfindungsgemäßen Polyetherisocyanate sind flüssige, einheitliche Verbindungen, die bei einem genau definierten Siedepunkt destillierbar sind.

Im einzelnen seien bevorzugt genannt:

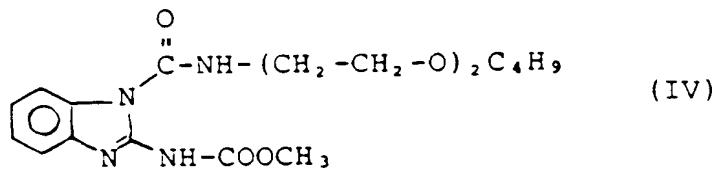
3,6-Dioxaheptylisocyanat, 3,6-Dioxadecylisocyanat und

3,6,9-Trioxadecylisocyanat.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorteilhaft in der nachstehend beschriebenen Weise vor.

Verwendet man beispielsweise 3,6-Dioxadecylisocyanat und 2-Benzimidazolcarbaminsäuremethylester (BCM) als Wirkstoff, so ist das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchzuführen:

In einer Rührapparatur löst bzw. suspendiert man den Wirkstoff in einem inerten, wasserfreien Lösungsmittel, z. B. Toluol, und versetzt mit dem Isocyanat in äquimolarer Menge. Unter Feuchtigkeitsausschluß röhrt man dann bei 25 bis 140°C, bevorzugt 60 bis 110°C. Die Umsetzung ist vollständig abgelaufen, wenn in der Reaktionsmischung IR-spektroskopisch kein Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann bzw. wenn der vorher suspendierte Wirkstoff völlig gelöst ist. Der modifizierte Wirkstoff besitzt die Formel (IV)



In analoger Weise können die anderen erfindungsgemäßen Wirkstoffe derivatisiert werden, wobei bei Wirkstoffen mit wenig basischem NH wie Harnstoffen oder Amiden der Zusatz von 0,1 bis 1 Mol-% eines die Umsetzung beschleunigenden Katalysators, wie sie aus der Polyurethan-Chemie bekannt sind, z. B. Dibutylzinndilaurat oder Zinnoctoat, angebracht sein kann.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Staubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulat, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckzetteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Dispergierstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylchlorid, sowie Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylisobutylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerde, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Stoffen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder Schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. cationogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-ether, Alkylsul-

Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Erweichungshydrolysaten. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Ligninsulfatabläugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Celluloseacrylat, Polivinylalkohol, Polyvinylacetat.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfundungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, parasitären Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulat angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Streichen, Streuen.

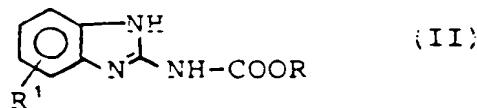
Anwendungsbeispiele

Wie bereits erwähnt, besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Wirkstoffe eine verlängerte Wirkdauer, da unter Anwendungsbedingungen bei Feuchtigkeitseinfluß der eigentliche Wirkstoff an der Verknüpfungsstelle (Sollbruchstelle) langsam hydrolytisch zurückgespalten wird und dann erst der normale hydrolytische Abbau des freigesetzten Wirkstoffs erfolgt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe richtet sich nach der ursprünglichen Wirkung des zur Derivatisierung eingesetzten Wirkstoffs. Das Verfahren erlaubt somit die Modifizierung von Wirkstoffen, die eines der zuvor näher bezeichneten Strukturelemente besitzen, aus allen bekannten Gebieten des Pflanzenschutzes wie Insektizide, Akarazide, Fungizide, Bakterizide, Mikrobizide, Herbizide, Wachstumsregulatoren, Rodentizide und Nematizide.

Die bevorzugte Verwendung bezieht sich auf fungizide Wirkstoffe aus der Reihe der 2-Benzimidoylcarbaminsäure-alkylester der allgemeinen Formel II, an deren Beispiel die Anwendung im folgenden näher erläutert wird, ohne jedoch die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe auf dieses Anwendungsbeispiel zu beschränken.

2-Benzimidazolcarbaminsäurealkylester der allgemeinen Formel (II),



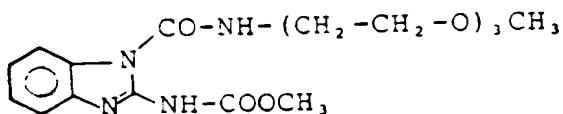
Beispiel A Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit

Die Hydrolyse-Abbaugeschwindigkeit von 2-Benzimidazolcarbaminsäuremethylester (BCM) in i-Propanol/Wasser 1 : 1 bei pH = 7 und 40°C erfolgt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 48$ Tagen.

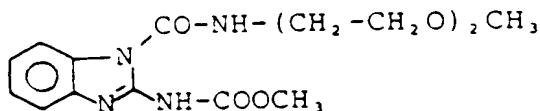
Die Hydrolyse-Abbaugeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Wirkstoffs aus Herstellungsbeispiel 1 in i-Propanol/Wasser 1 : 1 bei pH = 7 und 40°C erfolgt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 27$ Tagen. Das freigesetzte BCM wird dann wiederum innerhalb der oben angegebenen Zeit abgebaut.

Herstellungsbeispiele

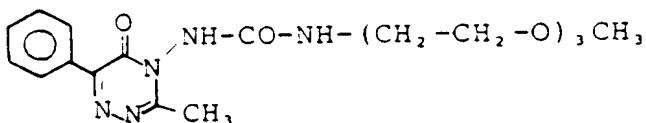
Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele erläutert, ohne jedoch den Erfindungsgegenstand auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1

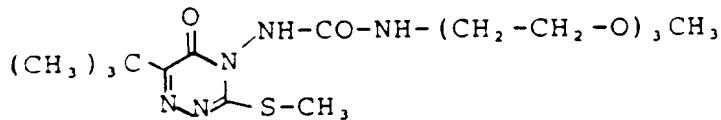
95,6 g (0,5 Mol) 2-Benzimidoylcarbaminsäuremethylester werden in 1000 ml wasserfreiem Toluol suspendiert, mit 94,5 g (0,5 Mol) 3,6,9-Trioxadecylisocyanat versetzt und unter Inertgas und Feuchtigkeitsausschluß bei 80°C 7 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit ist im IR-Spektrum die Isocyanat-Bande bei 2260 cm^{-1} verschwunden und das Produkt ist bis auf einen minimalen Rest in Lösung gegangen. Dann filtriert man vom unumgesetzten Wirkstoff ab und destilliert im Vakuum anschließend das Toluol vollständig ab. Man erhält 180,3 g (=95 % d. Th.) eines Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 148 - 150°C. Das Addukt zeigt im Massenspektrum ein stabiles MH^+ -Molekülion 381; Wirkstoffgehalt: 50 %.
Hydrolyseverhalten: s. Anwendungsbeispiel A
Nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode werden auch die in den folgenden Beispielen aufgeführten Stoffe hergestellt.

Beispiel 2

Aus 95,6 g (0,5 Mol) 2-Benzimidazolcarbaminsäuremethylester und 72,5 g (0,5 Mol) 3,6-Dioxaheptylisocyanat erhält man 158 g (=94 % d. Th.) 1-(3,6-Dioxaheptylcarbamoyl)-2-benzimidazolcarbaminsäuremethylester der Molmasse 336 (MH^+ im MS).

Beispiel 3

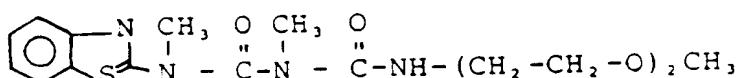
Aus 101 g (0,5 Mol) 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on und 94,5 g (0,5 Mol) 3,6,9-Trioxadecylisocyanat erhält man 189 g (=97 % d. Th.) eines viskosen Produkts der Molmasse 391 (MH^+ im MS).

Beispiel 4

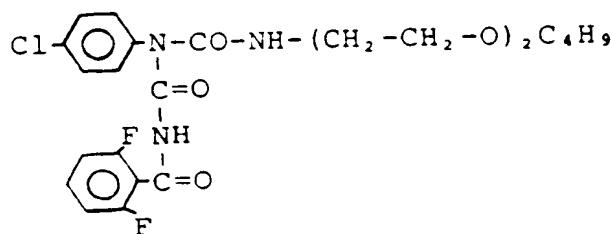
Aus 107 g (0,5 Mol) 4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on und 94,5 g (0,5 Mol) 3,6,9-Trioxadecylisocyanat erhält man 197 g (=98 % d. Th.) eines viskosen Produkts der Molmasse 403 (MH^+ im MS).

Hydrolyseverhalten:

Die Hydrolyse-Abbaugeschwindigkeit des modifizierten Wirkstoffs aus Beispiel 4 in i-Propanol/Wasser 1 : 1 bei pH = 7 und 40°C erfolgt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 52$ Tagen, wobei freies 4-Amino-6-tert.-butyl-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on zurückgebildet wird, welches dann selbst hydrolysiert wird.

Beispiel 5

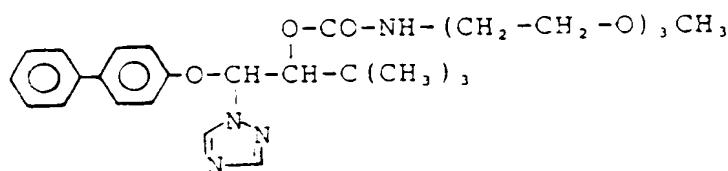
Aus 110,5 g (0,5 Mol) 1-(Benzo-1,3-thiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff und 72,5 g (0,5 Mol) 3,6-Dioxaheptylisocyanat erhält man 109 g (=60 % d. Th.) eines Feststoffs der Molmasse 366 (M^+ im MS).

Beispiel 6

Aus 155 g (0,5 Mol) N'-(4-Chlorphenyl)-N-(2,6-difluorbenzoyl)-harnstoff und 93,5 g (0,5 Mol) 3,6-Dioxadecyl-isocyanat erhält man 216 g (=87 % d. Th.) eines Feststoffs,

aus dessen $^1\text{H-NMR}$ -Daten hervorgeht, daß der Acylharnstoff das Isocyanat am arylsubstituierten NH addiert und ein N-Acyl-biuret bildet. Die Molmasse beträgt 497 (M^{\oplus} im MS).

Beispiel 7



Aus 168,5 g (0,5 Mol) 3,3-Dimethyl-2-hydroxyl-1-(4-phenylphenoxy)-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan und 94,5 g (0,5 Mol) 3,6,9-Trioxadecylisocyanat erhält man 260 g (=99 % d. Th.) eines Feststoffs der Molmasse 526 (Im Massenspektrum findet man (M-Isobuten) \oplus 470).

Hydrolyseverhalten

Die Hydrolyse-Abbaugeschwindigkeit des erfindungsgemäßen Wirkstoffs aus Beispiel 7 in i-Propanol/Wasser 1 : 1 bei pH = 7 und 40°C erfolgt mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} = 25$ Tagen unter Rückbildung des eingesetzten Wirkstoffmoleküls.